# تصفیهٔ فاضلاب پالایشگاه نفت بااستفاده از نانو فتوکاتالیست جدید Fe-ZSM-5@TiO$_2$/Ag*

## پژوهشی

محمد دلنواز [۱] کیارش اسحقی [۲]

**چکیده** فاضلاب نفتی حاوی طیف وسیعی از آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر است که با روش‌های متداول تصفیه نمی‌شود. در این مطالعه حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب واقعی پالایشگاه نفت بااستفاده از نانو فتوکاتالیست سنتزی Fe-ZSM-5@TiO$_2$/Ag مورد بررسی قرار گرفته‌است. برای سنتز نانو فتوکاتالیست ابتدا آهن به‌منظور ارتقای ساختار زئولیت برروی ZSM-5 تثبیت شد و سپس تیتانیوم و نقره به‌منظور کاهش شکاف انرژی برروی آن پوشش یافت و مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن توسط آنالیزهای XRD، SEM، FT-IR و BET تعیین شد. رویهٔ انجام آزمایش‌های تصفیهٔ فاضلاب پالایشگاه نفت بااستفاده از طراحی آزمایش به‌روش پاسخ سطح (RSM) انجام شد. برای بررسی پارامترهای تأثیرگذار، اثر غلظت آلاینده، غلظت نانوذرات فتوکاتالیست، pH، زمان واکنش، طول موج تابش و فتوکاتالیست‌های مختلف در یک پایلوت ناپیوسته انجام شد. نتایج نشان داد که در pH برابر با ۵ و غلظت فتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO$_2$/Ag برابر با ۲ گرم بر لیتر و تحت تابش نور UV-A به شدت ٥٤ وات و زمان ۲٤۰ دقیقه بهترین عملکرد حذف COD در حدود ۸۳ درصد به‌دست می‌آید.

**واژه‌های کلیدی** نانو فتوکاتالیست، زئولیت، لامپ UV، فاضلاب نفتی.

# Treatment of Petroleum Wastewater Using new Fe-ZSM-5@TiO$_2$/Ag Nano Photocatalyst

M. Delnavaz K. Eshaghi

**Abstract** *Petroleum wastewater contains a wide range of hard biodegradable pollutants that are not treated by conventional treatment methods. In this study, the photocatalytic degradation of organic pollutants in the wastewater of Petroleum were investigated using new Fe-ZSM-5@TiO$_2$/Ag synthetic nano-photocatalyst. Synthesis of nano photocatalyst was done by immobilizing iron on zeolite to improve ZSM-5 structure and then TiO$_2$ and Ag coated to reduce the band gap energy. Physical and chemical properties of the materials determined by XRD, SEM, FT-IR and BET analyzes. TiO$_2$ in the anatase phase was shown in synthetic nano-photocatalyst using XRD analysis. The uniformity of the nanoparticles was also revealed in the SEM images, which showed that the TiO$_2$ and Ag particles were well located on the surface of Fe-ZSM-5. Experimental procedure was done using experimental method by response surface method (RSM). The effects of main parameters containing pollutant concentration, photocatalyst nanoparticle concentration, pH, reaction time, radiation wavelength and different photocatalysts were performed in a batch pilot. The results showed that at pH=5 and the photocatalyst concentration of Fe-ZSM-5@TiO$_2$/Ag equal to 2 g/L under UV-A irradiation at 54 watts and 240 min time the best COD removal performance was about 83%.*

**Key Word** Nano-photocatalyst, Zeolite, UV lamp, Petroleum wastewater.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۳۹۹/۱۰/۲۹ و تاریخ پذیرش آن۱٤۰۰/۷/۱۷ و از صفحه ۷۱ تا ۸٦ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، دانشیار دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی عمران، دانشگاه خوارزمی، تهران **E-mail:** delnavaz@khu.ac.ir

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی عمران، دانشگاه خوارزمی، تهران

## مقدمه

فاضلاب پالایشگاه نفت شامل پساب تولیدشده از صنایع مرتبط با تولید سوخت‌های فسیلی، ترکیبات پتروشیمی و ترکیبات تجاری هیدروکربنی، روغن، گریس و تولید نفت خام می‌باشد [1]. این فاضلاب به‌دلیل دارا بودن گسترهٔ وسیعی از آلاینده‌های آلی با غلظت‌های متفاوت، از جمله منابع اصلی آلودگی آب‌ها می‌باشد. وجود مواد سمی و ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای و آلیفاتیک به‌دلیل ماهیت بسیار پایدار این ترکیبات برای زمان طولانی در محیط آبی باقی می‌ماند و مخاطرات زیست‌محیطی فراوانی به‌وجود می‌آورد [2]. در ایران اکثر پالایشگاه‌ها در حاشیهٔ کلان‌شهرها و حتی در برخی از مواقع در داخل شهرها بنا شده‌اند که این شرایط می‌تواند به‌دلیل تأثیر سریع و عمیق‌تر بر انسان چالش‌انگیز شود. در تصفیهٔ فاضلاب پالایشگاه‌های نفت به‌دنبال فرایندهای بیولوژیکی از فرایندهای متفاوت فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی استفاده می‌شود. باتوجه به وجود انواع هیدروکربن‌های نفتی با غلظت‌های متفاوت در این نوع فاضلاب‌ها، به‌راحتی نمی‌توان با روش‌های متداول، فرایند تصفیه را انجام داد [3]. برای تصفیهٔ آلاینده‌های نفتی می‌توان به روش‌هایی هم‌چون فتوفنتون، فنتون، انعقاد و لخته‌سازی [4]، تصفیهٔ الکتروشیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیهٔ بیولوژیکی، اسمز معکوس، فیلتراسیون و فرایند غشایی [5]، تعویض یونی و هم‌چنین فرایندهای چندمرحله‌ای شامل ازن‌زنی تحت نور UV اشاره کرد [6].

در دههٔ اخیر فرایند اکسیداسیون پیشرفته از اهمیت بسیاری در تصفیهٔ فاضلاب‌های صنعتی برخوردار شده‌است [7]. روش تصفیهٔ اکسیداسیون پیشرفته مبتنی‌بر روش های مختلفی در تولید رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل ($OH^{\cdot}$) می‌باشد که قادر است با سرعتی مناسب طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی را اکسید و به مواد معدنی مانند دی‌اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی تجزیه نماید [8]. برای تصفیه به‌روش فتوکاتالیستی ابتدا نیاز به فتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانایی است که از لحاظ ساختاری به‌صورت نواری باشند [9]. سطوح انرژی را که مربوط به پیوند کووالانسی میان اتم‌ها است نوار ظرفیت و سطح انرژی را که بالاتر قرار گرفته‌است نوار رسانش می‌نامند. حدفاصل بین این دو نوار را شکاف نواری و یا شکاف انرژی می‌نامند که تعیین‌کنندهٔ حساسیت فتوکاتالیست به طول موج تابش در نیمه‌رسانا است. اگر تابش انرژی برابر و یا بیشتر از شکاف نواری در نیمه‌رسانا به آن تابانده شود، باعث تهییج در نیمه‌رسانا خواهد شد که همین امر باعث ارتقای الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می شود و باعث ایجاد حفره در نوار ظرفیت می‌گردد و از این طریق جفت الکترون- حفره در نیمه‌رسانا شکل می‌گیرد [10]. در تصفیهٔ فتوکاتالیستی استفاده از کاتالیزورهای نیمه‌رسانا، از جمله $TiO_2$ بسیار مرسوم است که تحت تابش نوری با طول موج در حدود ۳۰۰ تا ۳۹۰ نانومتر بیشترین عملکرد خود را داراست. این فتوکاتالیست پس از انجام فعالیت کاتالیزوری که منجر به تخریب آلاینده‌ها می‌شود در محیط باقی می ماند [11]. $TiO_2$ به‌دلیل خواص ویژه‌ای از جمله ارزانی قیمت، خواص فتوکاتالیستی، غیرسمی بودن، پایداری بسیار بالا و تسریع در انجام واکنش‌های فتوشیمیایی همانند تولید هیدروژن، بیش از هر مادهٔ دیگری در کاتالیست‌های نوری استفاده می شود. در دی‌اکسید تیتانیم فاصلهٔ تراز انرژی در حدود ۳/۲ الکترون ولت است که با طول موج‌هایی کمتر از ۳۸۰ نانومتر برانگیخته می‌شود [12].

یکی از مهم‌ترین محدودیت‌ها برای عملکرد فتوکاتالیست $TiO_2$ مساحت سطحی کم و جذب آن می‌باشد که ضروت تثبیت این ماده بر یک بستر را آشکار می‌سازد [13]. در میان انواع پایه‌های مختلفی که برای تثبیت دی‌اکسید تیتانیم بررسی شده‌است، زئولیت‌ها به‌دلیل ساختار متخلخل، کانال‌های منظم و یکنواخت، ظرفیت جذب بسیار بالا، اندازهٔ حفرات، ساختار مقاوم به تخریب‌های نوری (پایداری فتوشیمیایی)، ظرفیت حرارتی بالا و ساختار سازگار با محیط‌زیست بسیار کارآمد هستند [14,15]. بسیاری از مولکول‌های قابل تخریب و یون‌ها در کانال‌های زئولیت‌ها منتشر می‌شوند و این امر باعث افزایش حذف آلاینده‌ها در فرایند فتوکاتالیستی می‌گردد [16]. زئولیت ZSM-5 باوجود

نانوحفرات منظم، ظرفیت تعویض یونی بسیار بالا، مساحت سطحی زیاد و وجود مقدار قابل توجهی ازسیلیکا در ساختار خود باعث به‌وجود آوردن سطحی آب‌گریز می‌شود که همین ویژگی‌ها می‌تواند آن را به یکی از پرکاربردترین پایه کاتالیست‌ها و جاذب‌ها تبدیل نماید [17]. برای به‌دست‌آوردن ساختار بهتری در زئولیت ZSM-5 از لحاظ کاتالیستی برای اکسیداسیون آلاینده‌های آلی تحت تابش UV می‌توان از زئولیت Fe-ZSM-5 استفاده کرد که ساختاری مشابه با ZSM-5 دارد [18]. از دیگر مشکلات استفاده از دی‌اکسید تیتانیم به‌عنوان کاتالیست، بازده عملکردی پایین کوانتوم نوری آن است که از بازترکیب الکترون- حفره ناشی می‌شود. دی‌اکسید تیتانیم به‌دلیل شکاف باندی انرژی زیاد آن در برابر نور مرئی غیرفعال می‌ماند، به همین دلیل استفاده از آن در مقابل نور خورشید کارایی بالایی ندارد، ولی دی‌اکسید تیتانیم در مقابل طیف‌های نوری UV عملکردی بسیار مناسب دارد، ولیکن هزینۀ بالایی برای انرژی فعال‌سازی لازم دارد که این خود یکی از چالش‌های موجود در صنعت است [19].

برای عملکرد بهتر فرایند فتوکاتالیستی در برابر نور خورشید توسط الکترون‌های به‌دام‌افتاده دی‌اکسید تیتانیم و کمک به انتقال بار سطحی، رسوب فلزات سنتز شده برروی دی‌اکسید تیتانیم بسیار مؤثر می‌باشد [20]. یک روش بسیار متداول برای حساس‌سازی بیشتر دی‌اکسید تیتانیم به نور مرئی از طیف نور خورشید، دوپ کردن یون‌های دیگر با دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد [21]. دوپ کردن یک سطح القایی را در شکاف انرژی نیمه‌رسانا تولید می‌کند که این لایه اگر در نزدیکی لبۀ باندی باشد، می‌تواند با باند هم‌پوشانی داشته باشد و باعث شکاف باندی شود [22]. اصلی‌ترین هدف در دوپ کردن، کاهش فضای خالی با ایجاد یک حالت شکاف درون باندی است، که باعث جذب نور بیشتر خواهد شد.

استفاده از فرایند فتوکاتالیسیت برای تصفیۀ فاضلاب‌های صنایع نفتی مورد توجه محققان قرار گرفته‌است. Santos و همکاران در سال ۲۰۰۶ فرایند فتوکاتالیست را به‌عنوان مرحلۀ سوم برای اکسید کردن و معدنی‌سازی آلاینده‌های مقاومی هم‌چون فنل برای پالایشگاه نفت با ظرفیت پالایش ٤١٠٠٠ مترمکعب در روز که باعث تولید ١١٠٠ مترمکعب در ساعت فاضلاب می‌شود، مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق از دو نوع فتوکاتالیست شامل $TiO_2$، ZnO استفاده شده بود. نتایج نشان داده‌است که در شرایط بهینه، دی‌اکسید تیتانیم عملکرد بهتری نسبت به اکسید روی دارد و مقدار بهینۀ آن ۳ گرم بر لیتر و pH برابر با ٦/٣ می‌باشد که حذف ٩٣٪ فنل‌ها، ٦٣٪ کربن‌های آلی محلول و بیش از ٥٠٪ روغن و گریس در فرایند فتوکاتالیستی را رقم می‌زند [23]. Chang و همکاران تجزیۀ فتوکاتالیستی استامینوفن در آب را بااستفاده از مواد $TiO_2$ برپایۀ زئولیت ZSM-5 که بااستفاده از روش سل-ژل ساخته شده بود بررسی کردند. بهترین غلظت $TiO_2$ بر ZSM-5 بیش از ٤٠ درصد جرمی و غلظت اولیۀ استامینوفن در حدود ١٥ میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج نشان داد که پس از ١٨٠ دقیقه میزان تجزیه می‌تواند به ٩٦/٦٪ برسد. علاوه‌بر این، مواد کاتالیست بعد از چهار بار احیا و استفادۀ مجدد موفق به معدنی‌سازی در سطح بالایی در حدود ٩٠٪ بودند [24]. Zainudin و همکاران در سال ٢٠١٥ مطالعاتی روی تخریب فتوکاتالیستی فنل بااستفاده از نانوذرات $TiO_2$ انجام دادند. در تحقیق ایشان از ZSM-5 و سیلیکا ژل به‌عنوان پایه در یک راکتور استفاده شد. نتایج نشان داد که کاهش ٩٠ درصدی غلظت محلول فنل با غلظت ٥٠ میلی‌گرم بر لیتر فتوکاتالیست در ١٨٠ دقیقه حاصل می-شود [25]. اثر نقره ١/٥ درصد اتمی دوپ‌شده با $TiO_2$ برای حذف رنگ توسط Sobana و همکاران در سال ٢٠١٥ بررسی شد. در این مطالعه بااستفاده از لامپ فرابنفش UV با توان ٨ وات با طول موج ٣٦٥ نانومتر در مدت تابش یک ساعت، غلظت بهینۀ کاتالیست ٣ گرم بر لیتر، غلظت رنگ $1\times10^{-5}$ مول بر لیتر و pH بهینۀ آزمایش برابر با ٦، میزان حذف رنگ به‌میزان ٩٠ درصد به‌دست آمد [26]. Pan و همکاران نیز در سال ٢٠٢١ حذف

فاضلاب واقعی حاوی سیانید را بااستفاده از فرایند فتوکاتالیتسی و استفاده از نانو کامپوزیت TiO2/ZSM-5 در درصدهای مختلف $SiO_2/Al_2O_3$ بررسی کردند. نتایج نشان داد که ۹۳/۹۷ درصد از سیانید پس از ۳ ساعت جذب و ٤ ساعت تابش حذف می‌شود [27]. Badvi و Javanbakht در سال ۲۰۲۱ حذف فاضلاب رنگی را بااستفاده از نانو فتوکاتالیست$ZSM\text{-}5/TiO_2$ که با درصدهای مختلف نیکل اصلاح شده بود بررسی کردند. بالاترین راندمان حذف در ۰/۵ درصد نیکل و دمای کلسینه کردن ٦۰۰ درجهٔ سلسیوس به‌مقدار ۹۹/۸ درصد گزارش شد [28].

بنا بر مطالعات صورت‌گرفته و برای رفع نقاط ضعف $TiO_2$ به‌عنوان یک مادهٔ صنعتی مرسوم در فرایندهای فتوکاتالیستی، در این تحقیق برای اولین بار نانوفتوکاتالیست $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ با کارایی بالا برای حذف آلاینده‌های آلی فاضلاب نفتی سنتز شد. نشاندن Fe بر ساختار فتوکاتالیست باعث استفاده از خاصیت مغناطیسی و اصلاح زئولیت خواهد شد و دوپ کردن نقره با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم باعث کاهش شکاف انرژی و در نتیجه ارتقای قابلیت فتوکاتالیست سنتزی نسبت‌به نمونه‌های مشابه خواهد شد. خصوصیات ساختاری فتوکاتالیست با آنالیزهای مختلف XRD، SEM، FTIR و BET ارزیابی و حذف آلاینده‌های آلی در شرایط مختلف با لامپ UV و نور خورشید بررسی و کارایی فتوکاتالیست در چندین بار راهبری ارزیابی شده‌است.

## مواد روش‌ها

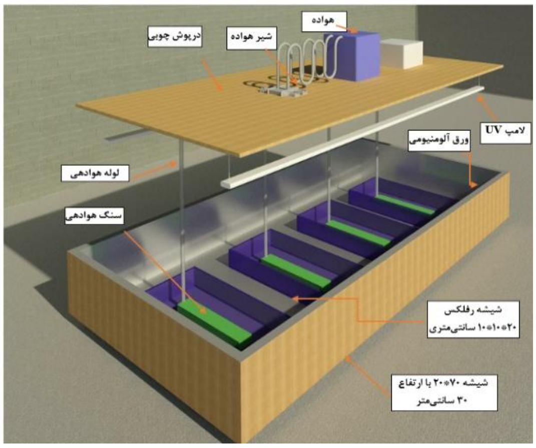
فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق از یکی از پالایشگاه‌های نفت در غرب کشور بعد از مرحلهٔ روغن‌گیری تهیه و به آزمایشگاه مهندسی محیط زیست دانشگاه خوارزمی به‌منظور تعیین پارامترهای VSS، TDS، TSS ، BOD، COD، pH و تعیین مقدار کدورت منتقل شد. کلیهٔ آنالیزها منطبق‌بر روش‌های استاندارد آب و فاضلاب انجام پذیرفت که نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده‌است.

جدول ۱ ویژگی فاضلاب استفاده‌شده در تحقیق

| پارامتر | مقدار |
|---|---|
| pH | ۷ |
| COD | ٤١٥۰ $\frac{mg}{l}$ |
| TBOD | ۳۷۲٥ $\frac{mg}{l}$ |
| TS | ۲۲۱٦ $\frac{mg}{l}$ |
| TDS | ۲۱۰۱ $\frac{mg}{l}$ |
| TSS | ۱۱٥ $\frac{mg}{l}$ |
| FSS | ۸۷ $\frac{mg}{l}$ |
| VSS | ۲۸ $\frac{mg}{l}$ |
| چگالی | ۰/۸۳۲ $\frac{gr}{cm^3}$ |
| کدورت | ۱۱۰ NTU |
| هدایت الکتریکی | ۱۳۲۰۰۰ $\frac{\mu s}{cm}$ |

فتوراکتور مورد استفاده در این تحقیق به‌صورت مکعب‌مستطیل با ارتفاع ۳۰، طول ۷۰ و عرض ۲۰ سانتی‌متر بود که اطراف آن به‌منظور بازتاب هرچه بهتر لامپ UV با ورق آلومینیومی پوشیده شده بود. در داخل این راکتور به‌منظور بالا بردن دقت آزمایش و بهبود عملکرد هوادهی از چهار ظرف مکعبی‌شکل از جنس شیشهٔ رفلکس آبی به‌ارتفاع ۱۰، طول ۲۰ و عرض ۱۰ سانتی‌متر استفاده شد که تصویر شماتیک آن در شکل (۱) ارائه شده‌است. به‌منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز برای فرآیند فتوکاتالیستی و هم‌چنین معلق نگه‌داشتن فتوکاتالیست در راکتور، از هواده مولد حباب‌های ریز از کف همراه با کنترل‌کنندهٔ شدت هوادهی به‌مقدار ثابت ۲ $\frac{l}{min}$ استفاده شد. برای انجام فرایند فتوکاتالیستی از ۲ لامپ UV-A

(فیلیپس هلند) با توان‌های ۱۸ و ۳٦ وات، شدت تابش ۵/۳۳ و $mW/cm^2$ ۱۲/۲ و طول موج در محدودهٔ ۳۵۰ تا ٤۰۰ نانومتر (پیک ۳۷۰ نانومتر) به‌طول لامپ ۵۸/۹۸ سانتی‌متر و قطر ۲۸ میلی‌متر استفاده گردید. به‌منظور توزیع یکنواخت فتوکاتالیست و مواد فاضلاب، فتوراکتور برروی یک هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت.




شکل ۱ تصویر شماتیک فتوراکتور استفاده‌شده در تحقیق

## تهیهٔ نانوفتوکاتالیست $Fe$-ZSM-5@$TiO_2$/Ag

برای تهیهٔ نانوفتوکاتالیست به‌ترتیب ژل دانه‌ای، ZSM-5 مستخرج از ژل سنتزی، Fe-ZSM-5 و در نهایت با پوشش دادن تیتانیا و نقره محصول نهایی نانوفتوکاتالیست Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag تولید شد. برای تهیهٔ ژل دانه‌ای ۰/۱۳۸ گرم سدیم هیدروکسید و ۱/۱۷ گرم تتراپروپیل-آمونیوم‌هیدروکسید در ۷/۱۰۳ گرم آب دو بار تقطیر حل شد و سپس این محلول به‌وسیلهٔ هم‌زن مغناطیسی به یک محلول هم‌گن و کاملا یکنواخت تبدیل شد. سپس درحالی‌که این محلول به‌کمک هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شد به این محلول ۱/۵۸۹ گرم سیلیسیک اسید به‌آرامی اضافه شد تا فرآوردهٔ ژل‌مانندی به‌دست آید. این ژل به‌مدت یک ساعت در دستگاه شیکر با شرایط دمای ۲۵ درجهٔ سلسیوس و سرعت rpm ۲۰۰ هم زده شد. سپس این محلول به‌مدت ۱٦ ساعت در دمای ۱۰۰ درجهٔ سلسیوس در آون قرار گرفت تا در پایان به‌صورت یک سوسپانسیون درآید. برای تهیهٔ ژل سنتزی ۰/۸۸ گرم سدیم هیدروکسید و ۱/۰۳ گرم سدیم‌آلومینات در ۸٦/۷۸ گرم آب دو بار تقطیر حل شد و سپس این محلول به‌وسیلهٔ هم‌زن مغناطیسی به یک محلول هم‌گن و کاملا یکنواخت تبدیل شد. سپس درحالی‌که این محلول به‌کمک هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شد به آن ۱۱/۳ گرم سیلیسیلیک‌اسید به‌آرامی اضافه شد تا فرآوردهٔ ژل‌مانندی به‌دست آورده شود. این ژل به‌مدت یک ساعت در دستگاه شیکر با شرایط دمای ۲۵ درجهٔ سلسیوس و سرعت rpm ۲۰۰ هم زده شد و ۵ گرم ژل دانه‌ای به آن اضافه شد و داخل دستگاه شیکر به‌مدت یک ساعت قرار گرفت. این ژل در اتوکلاو فولادی با جدار داخلی تفلون در دمای ۱۸۰ درجهٔ سلسیوس به‌مدت ٤۰ ساعت قرار داده شد و در پایان با کمک دستگاه سانتریفیوژ جداسازی نانوزئولیت ZSM-5 از این ژل انجام گردید و رسوب به‌دست‌آمده چندین بار با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. بعد از شستشو، رسوب به‌مدت ٢٤ ساعت در دمای ۱۰۵ درجهٔ سلسیوس در آون قرار داده شد تا خشک و کلسینه شود. آهن روی زئولیت ZSM-5 به‌روش تبادل یونی، تثبیت شد [۲۹]. ابتدا برای تهیهٔ محلول $FeSO_4.7H_2O$ یک مولار، ۳۰/۵ میلی گرم ماده $FeSO_4.7H_2O$ وزن و در ارلن مایر ریخته شد و ۱۱۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و حل شد. سپس برای تبدیل ZSM-5 به Fe-ZSM-5 مقدار gr ۳۰/۵ سولفات آهن داخل ارلن ریخته شد و با ml ۱۱۰ آب مخلوط شد تا محلول ۱ مولار آهن به‌دست آید. در ادامه در ارلن ۳۵ گرم زئولیت ZSM-5 ریخته شد و با اسپاتول هم‌زده و با هم مخلوط شد. سپس محلول در محل تاریک به‌مدت ٢٤ ساعت قرار گرفت تا مواد تثبیت شوند. رسوب به‌دست‌آمده چندین بار با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد و در آون با دمای ۱۱۰ درجهٔ سلسیوس به‌مدت ۳ ساعت گذاشته شد تا خشک شود، سپس Fe-ZSM-5 زرد رنگ آماده گردید.

تیتانیا روی زئولیت Fe-ZSM-5 به‌روش هم‌رسوبی

تثبیت داده شد. ابتدا ۳٦ گرم Fe-ZSM-5 داخل بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و مقدار ۳۳ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و به‌مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و بعد مقدار ۳/٦ گرم تیتانیم‌دی‌اکسید به آن اضافه شد و به‌مدت ۱۰ دقیقه داخل دستگاه التراسونیک قرار داده شد تا کامل با هم مخلوط شوند. محلول برای خشک شدن به مدت ۳ ساعت داخل آون با دمای ۱۵۰ درجهٔ سلسیوس قرار داده شد. به‌منظور تثبیت نقره ابتدا فتوکاتالیست Fe-ZSM-5@$TiO_2$ در بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و مقدار ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و هم زده شد تا حل شود. سپس مقدار ۲/۵ گرم نیترات نقره به محلول اضافه شد و روی هم‌زن برقی قرار داده شد تا مدت ۲٤ ساعت هم زده شود. بعد از آن‌که محلول مذکور آماده شد، به‌مدت ۳ ساعت زیر تابش مستقیم نورUV (۳۰ وات، UV-C) قرار داده شد و در ادامه به‌مدت ۳ ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجهٔ سلسیوس قرار داده شد تا خشک شود و سپس با آسیاب بالمیل آزمایشگاهی مواد مذکور آسیاب شدند.

## طراحی آزمایش و بهینه‌سازی فرایند

رویهٔ حذف ترکیبات آلی از فاضلاب پالایشگاه نفت با نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها و به‌روش پاسخ سطحی صورت گرفت. مزیت روش طراحی آزمایش به حداقل رساندن تعداد آزمایش‌ها و بررسی اثرات پارامترهای مختلف بر میزان حذف به‌طور هم‌زمان بود. طراحی براساس طرح مرکب مرکزی به‌عنوان زیرمجموعهٔ روش پاسخ سطحی در تحقیق استفاده شد. متغیرهای مورد نظر شامل مقدار غلظت فتوکاتالیست، pH، شدت تابش UV و زمان تابش پرتو UV بود. بااستفاده از طراحی انجام‌شده اثر ترکیبی هر چهار متغیر به‌طور هم‌زمان بر درصد حذف ترکیبات آلی (پاسخ مدل) مورد بررسی و مدل‌سازی قرار گرفت. در این تحقیق مقادیر بهینهٔ متغیرهای مستقل در معادلات رگرسیون برای تعیین مقادیر مطلوب متغیرهای وابسته استفاده شدند. هر متغیر مستقل در پنج سطح کدبندی و سطح متغیرهای مستقل در واحدهای کدبندی‌شده براساس تحقیقات گذشته برروی روش پاسخ سطحی مطابق جدول (۲) انتخاب شدند. بهینه-سازی با هدف تنظیم هم‌زمان تمام عوامل دخیل در راندمان فرایند برای رسیدن به بهترین پاسخ ممکن و راهبردی سیستم در آن شرایط انجام شد. در این تحقیق، تنها پاسخ مورد نظر راندمان حذف COD درنظر گرفته شد و ازاین‌رو هدف بیشینه‌سازی پاسخ یعنی بیشترین میزان راندمان حذف COD انتخاب گردید.

جدول ۲ محدودهٔ آزمایش‌ها و سطوح متغیر

| متغیر | واحد | کد متغیر | سطوح | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | α | −۱ | ۰ | +۱ | α |
| زمان تابش | دقیقه | $X_1$ | ٦۰ | ۱۲۰ | ۱۸۰ | ۲٤۰ | ۳۰۰ |
| pH | − | $X_2$ | ۳ | ۵ | ۷ | ۹ | ۱۱ |
| غلظت نانوکاتالیست | g/L | $X_3$ | ۱ | ۲ | ۳ | ٤ | ۵ |
| شدت تابش | وات | $X_4$ | ۳٦ | | ۵٤ | | |

## روش انجام آزمایش‌ها

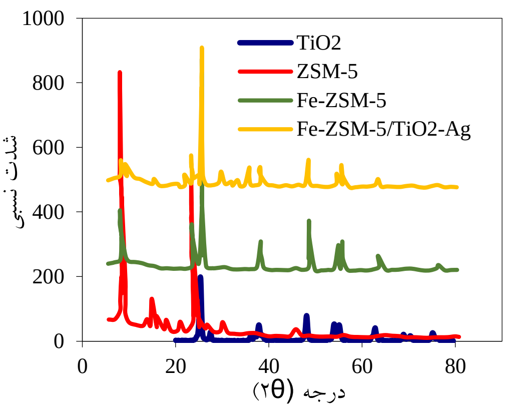
حجم هر یک از راکتورهای مورد استفاده در تحقیق ۰/۳ لیتر بود و مقدار فتوکاتالیست، pH، شدت تابش و زمان تابش پرتو UV در هر آزمایش براساس طراحی آزمایش-ها برای تصفیهٔ فاضلاب پالایشگاه نفت تنظیم شد. در طول همهٔ آزمایش‌های انجام‌شده نمونه‌های ورودی و خروجی سیستم در ویال‌های شیشه‌ای حاوی ۵ml نمونه نگهداری شدند و پس از گذشت یک ساعت بعد از ته‌نشینی فتوکاتالیست و انجام سانتریفوژ، آنالیز شدند. در فاصلهٔ کوتاه قبل از انجام آنالیز نیز برای جلوگیری از تغییر در ترکیب نمونه‌ها آن‌ها را در یخچال با دمای ٤ درجهٔ سلسیوس نگهداری کردند. محلول بالای فتوکاتالیست ته‌نشین‌شده برای آنالیز و بررسی عملکرد تصفیهٔ فاضلاب استفاده شد. کلیهٔ آزمایش‌های فوق در دمای اتاق انجام گرفت. کارایی فتوکاتالیست $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ باتوجه به پارامترهای ذکرشده تحت نور UV بهینه‌سازی شد و میزان درصد حذف به‌دست آمد. سپس فتوکاتالیست‌های $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ و $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2$و $TiO_2$ در حالت بهینهٔ تعیین‌شده تحت نور UV بررسی و مقایسه شدند. درنهایت این فتوکاتالیست‌ها در شرایط بهینه تحت نور خورشید نیز به‌منظور حذف مواد آلی مورد بررسی قرار گرفتند. از فتوکاتالیست $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2\text{-}Ag$ در شرایط بهینه پنج بار استفادهٔ مجدد شد تا کارایی مجدد استفاده از فتوکاتالیست به‌دست آید. تعیین ترکیبات میانی آلی موجود در فاضلاب بعد از تخریب فتوکاتالیستی در شرایط بهینه، براساس کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی (GC – MS) انجام شد.

## نتایج و بحث

### تعیین مشخصات نانوفتوکاتالیست

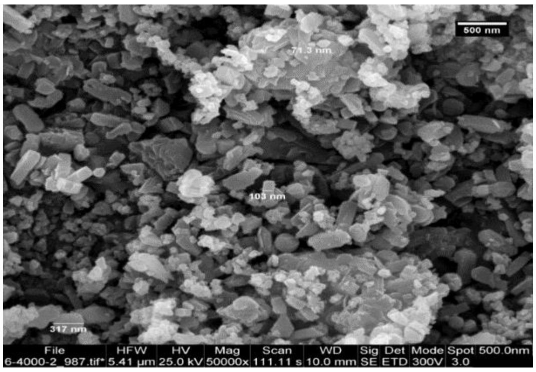
نانوفتوکاتالیست تولیدی به‌وسیلهٔ آنالیزهای مختلف XRD، SEM، FTIR و BET به‌منظور مشخص نمودن ساختار، مساحت سطحی ویژه و اندازهٔ حفره‌ها و همچنین تجزیهٔ کمی، تعیین مقدار و درصد وزنی ترکیبات و تعیین فاصلهٔ سطح انرژی فتوکاتالیست سنتزی، بررسی شد.

به‌منظور حصول اطمینان از تشکیل فاز نانوزئولیت و تشخیص نانوپودرهای سنتزشده از پراش اشعهٔ ایکس (XRD) استفاده شد. در شکل (۲) منحنی‌های XRD سه نمونه ZSM-5، $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2$ و $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ با هم مقایسه شده‌است که نشان می‌دهد ترکیبات تولیدشده از خلوص بالایی برخوردار می‌باشند. موقعیت پیک‌های مشخصهٔ زئولیت در حدود ۸/۹۰ و ۸/۰۱ و ۷/۹٤ قرار دارند که مقایسهٔ آن با الگوی نمونهٔ استاندارد، بیانگر آن است که فاز زئولیتی Fe-ZSM-5 با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتز شده‌است. باتوجه به سنتز $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2$ موقعیت پیک مشخصهٔ فاز آناتاز $TiO_2$ در حدود ۲۵/۳۷ درجه می‌باشد، که‌این پیک نشان‌دهندهٔ سنتز کریستال‌های تیتانیم‌دی‌اکسید در ساختار زئولیت و تولید نانوفتوکاتالیست $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2$ می‌باشد. الگوی XRD نمونهٔ $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ دارای پیک‌هایی در زاویه‌های ۳۳ و ۳۷ درجه است که بیانگر وجود نقره در فتوکاتالیست است. همچنین مقایسهٔ آن با الگوی استاندارد، نشان‌دهندهٔ عدم تداخل فازی و سنتز مناسب این فتوکاتالیست است.

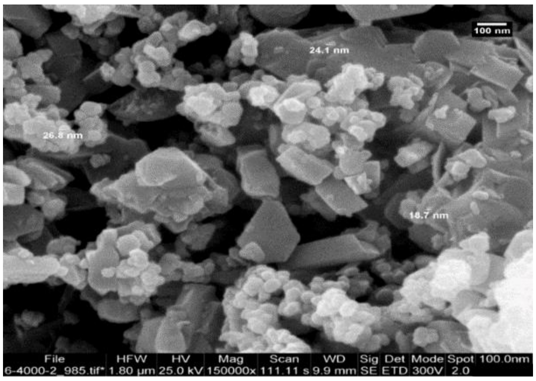



شکل ۲ منحنی‌های XRD سه نمونه ZSM-5 و $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2$ و $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$

از میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگ‌نمایی‌های مختلف برای بررسی شکل و ساختار پودرها و تخمین اندازهٔ ذرات استفاده شد. باتوجه به تصاویر به‌دست‌آمده از آزمایش SEM برای فتوکاتالیست سنتزی که در شکل (۳- الف) ارائه شده‌است مشخص است که ذرات $TiO_2$ به‌طور یکنواخت در سطح زئولیت پراکنده شده‌اند و ساختار زئولیت تغییر نکرده‌است. همان‌طور که در شکل (۳- ب) نشان داده شده‌است، ذرات نانونقره در حدود ۱۸ نانومتر و ذرات $TiO_2$ در حدود ۲۵ نانومتر هستند که روی بستر زئولیت به‌صورت یکنواخت پراکنده شده‌است.




(الف)



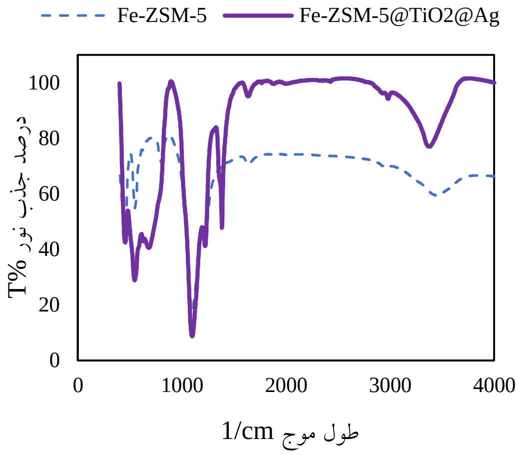

(ب)

شکل ۳ تصاویر SEM از نمونه Fe-ZSM-5@$TiO_2$-Ag (الف) قدرت تفکیک $1\mu m$ (ب) قدرت تفکیک ۵۰۰ nm

از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای بررسی ساختار، ترکیبات و حصول اطمینان از نوع زئولیت و فتوکاتالیست سنتزشده استفاده شد (شکل ٤). تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای شناسایی نوع پیوندهای موجود در یک ترکیب به‌کار می‌رود، که هر نوع گروه پیوندی خاص طول موج خاصی از موج IR را جذب می‌کنند. پیک‌های جذبی که به‌طول موج‌های خاص تعلق دارند، نشان‌دهندهٔ پیوندهای حاضر در نمونه‌های مود نظر هستند. پیک ارتعاشی در ٥٤٧/٤٢ حضور حلقهٔ پنج‌تایی ساختار زئولیت ZSM-5 را تأیید می‌کند، هم‌چنین پیک مربوط به Al-$H_3O_3$ در $\frac{1}{cm}$ ٣٤٦١/٠٦ می‌باشد. در آنالیز آزمایش FT-IR برروی نانوفتوکاتالیست سنتزی Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag، پیک اختصاصی Ti-O در ناحیهٔ $\frac{1}{cm}$ ۹۰۵ تا $\frac{1}{cm}$ ٩٤٥ قرار دارد، هم‌چنین بعد از نشاندن Ag و $TiO_2$ در ساختار زئولیت شدت پیک $\frac{1}{cm}$ ٥٤٧/٤٢ کاهش بسیار محسوسی داشته‌است و این امر نشان‌دهندهٔ آن است که مقدار قابل توجهی از پیوند O-H در ساختار $TiO_2$ تخریب شده و Ag جایگزین آن شده‌است. پیک $\frac{1}{cm}$ ۱۰۹۸/٤٥ را به Ti- $C_7$ $H_7$ Ag-$O_3$ می‌توان نسبت داد. نتایج حاصل از تکنیک FT-IR فتوکاتالیست سنتزی ثابت می‌کند، فتوکاتالیست سنتزشده تنها مخلوطی ساده از ذرات $TiO_2$ و نقره نیست، بلکه با تشکیل پیوند بین فاز آناتاز $TiO_2$ با Ag، فتوکاتالیست سنتزی یک نانوکامپوزیت می‌باشد. بعد از نشاندن $TiO_2$ در ساختار زئولیت پیک در موقعیت $\frac{1}{cm}$ ۳۵۰۰ کاهش یافت و این امر نشان از تخریب پیوند‌های سیلانولی در زئولیت و جایگزینی با دی‌اکسیدتیتانیم است. نتایج حاصل از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه فتوکاتالیست نانوسنتزی ثابت می‌کند، فتوکاتالیست سنتزشده تنها مخلوطی ساده از ذرات $TiO_2$ و Ag و زئولیت نیست، بلکه یک فتوکاتالیست سنتزی نانوکامپوزیت می‌باشد.

بااستفاده از آنالیز BET مشخصات و جزئیات فضای متخلل زئولیت بررسی شد. باتوجه به اطلاعات حاصل از آنالیز BET، سطح ویژهٔ ذرات برابر با $m^2g^{-1}$ ۳۳/۷٦۸ به‌دست آمد. باتوجه به سطح ویژهٔ مناسب می‌توان انتظار

واکنش مناسب در بستر را داشت. مشخصات انجام آزمایش BET در جدول (۲) ارائه شده‌است.



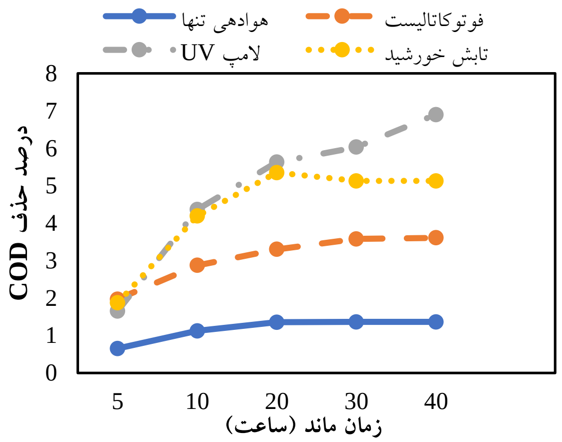

شکل ٤ مقایسهٔ طیف مادون قرمز نمونهٔ Fe-ZSM-5 و $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$

جدول ۲ نتایج آنالیز BET برای نمونهٔ Fe-ZSM-5 و $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$

| پارامتر | Fe-ZSM-5 | $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ |
|---|---|---|
| فضای خالی ($cm^3/g$) | ۱.۱۲ | ۱.۰٦ |
| سطح ویژه ($m^2/g$) | ۳۲/۱۰ | ۳۳/۷٦۸ |
| حجم کل منافذ ($cm^3/g$) | ۰.۰۲۸ | ۰.۰٦۹ |
| قطر متوسط منافذ (nm) | ۲۲.۵۰٦ | ٤۰.٥٦۸ |

## راه‌اندازی اولیهٔ راکتور بدون اجزای فرایند فتوکاتالیستی

برای انجام فرایند فتوکاتالیستی وجود سه عامل اکساینده، فتوکاتالیست و نور با شدت مشخص مورد نیاز است. ازاین‌رو در اولین مرحلهٔ تحقیق تأثیر هر یک از این پارامترها به‌صورت مستقل و ترکیبی و بدون حضور هم‌زمان عوامل فرایند، به‌منظور تصفیهٔ فاضلاب پالایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور تصفیهٔ فاضلاب در شرایط حضور UV تنها، هوادهی تنها، فتوکاتالیست $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ بدون حضور لامپ UV و تابش نور خورشید تنها مورد بررسی قرار گرفت تا میزان جذب و فراریت ترکیبات آلی فاضلاب تعیین شود. نتایج مربوط به این شرایط راه‌اندازی در شکل (۵) ارائه شده‌است.




شکل ٥ نتایج آزمایش‌های شاهد

اولین راه‌اندازی سیستم با فتوکاتالیست تنها در تاریکی برای تعیین میزان جذب هیدروکربن‌های نفتی انجام گرفت و در طول ٤٨ ساعت راه‌اندازی سیستم بیشترین راندمان حذف حدود ۳/٦١ درصد به‌دست آمد. این میزان جذب به‌طور عمده مربوط به فتوکاتالیست و احتمالا مقدار کمی مربوط به جداره‌های شیشه بود. از طرفی چون فتوکاتالیست به‌عنوان یک جاذب آلی شناخته نمی‌گردد می‌توان گفت که جذب تأثیر چندانی بر راندمان نداشته‌است. در مرحلهٔ بعد هوادهی به‌تنهایی مورد بررسی قرار گرفت که میزان تأثیر بر فراریت مواد آلی را نشان می‌دهد، که بیشترین راندمان حذف بعد از مدت ۳۰ ساعت در حدود ۱/۳٦ درصد تعیین شد. فتوراکتور تحت تابش مستقیم آفتاب به‌مدت ٤ روز و هرروز به‌مدت ۱۰ ساعت از ساعت ۱۸-۸ در اردیبهشت ماه قرار گرفت که نشان می‌دهد بیشترین حذف مواد آلی بعد از ۳۰ ساعت می‌باشد که در حدود ٥/۱۳ درصد حاصل شد. هم‌چنین فتوراکتور تحت تابش لامپ UVA قرار گرفت و بیشترین

فراریت مواد آلی در حدود ٦/٩ درصد بعد از گذشت ٤٠ ساعت به‌دست آمد.

### اثر برهم کنش متغیرها در راندمان حذف

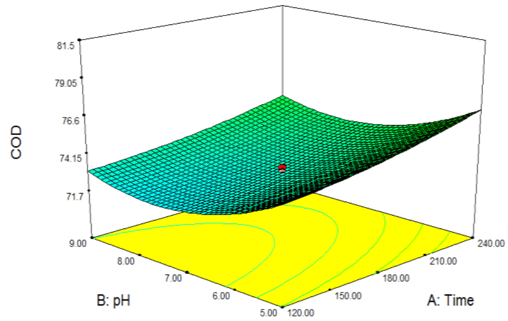
نتایج حاصل از تصفیهٔ فاضلاب پالایشگاه نفت بااستفاده از نانوفتوکاتالیست $Fe\text{-}ZSM\text{-}5@TiO_2/Ag$ در شرایط مختلف در شکل (٦) نشان داده شده ست. اثر متقابل زمان ماند و pH نشان می‌دهد که اثر pH مؤثرتر از زمان ماند واکنش در حذف مواد آلی از فاضلاب بوده‌است. اثر متقابل زمان ماند و غلظت فتوکاتالیست سنتزی نشان از مVثر بودن غلظت فتوکاتالیست می‌باشد. همچنین تأثیر دو متغیر غلظت نانوفتوکاتالیست سنتزی و pH به‌صورت هم‌زمان نشان از مؤثر بودن pH بوده‌است.

معادلهٔ نهایی برای حذف COD فاضلاب پالایشگاه نفت به‌روش فتوکاتالیست مطابق رابطهٔ (١) است که در این معادله مقادیر $X_1$ تا $X_4$ مشابه موارد تعریف شده در جدول (٢) می‌باشد.

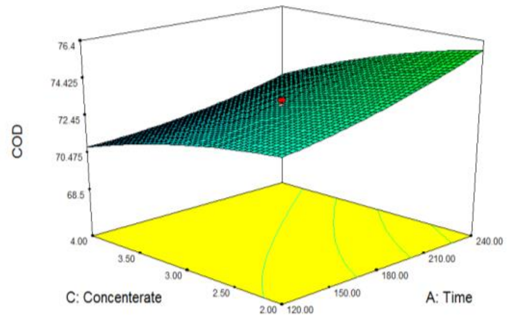
$$COD = +94.96 + 1.47 \times X_1 - 0.75 \times X_2 - 1.35 \times X_3 + 1.84 \times X_4 - 0.084 \times X_1X_2 - 0.30 \times X_1X_3 + 0.36 \times X_1X_4 + 0.30 \times X_2X_3 + 0.16 \times X_2X_4 + 0.090 \times X_3X_4 + 0.32{X_1}^2 + 1.56{X_2}^2 - 0.35{X_3}^2 \quad (1)$$

نتایج نشان داد که مقادیر بهینهٔ شرایط بهره‌برداری برای رسیدن به بالاترین راندمان حذف شامل pH برابر ٥، غلظت نانوفتوکاتالیست معادل ٢ گرم در لیتر، مدت زمان تابش ٢٤٠ دقیقه و شدت تابش نیز ٥٤ وات می‌باشد.

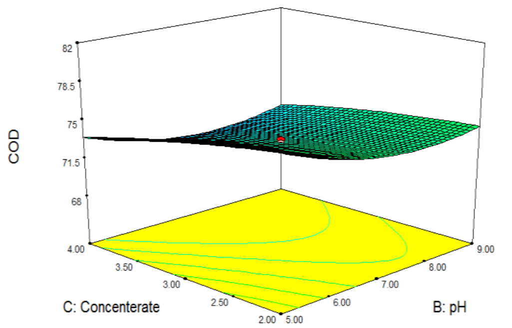
به‌منظور تعیین تأثیر هر یک از پارامترها در راندمان سیستم، تحلیل واریانس انجام شد. هدف از این تحلیل به‌دست آوردن نسبت واریانس هر فاکتور نسبت‌به واریانس کل می‌باشد. درصد تأثیر عوامل مختلف بر حذف COD فاضلاب در فرایند فتوکاتالیستی در محدودهٔ سطوح درنظر گرفته شده نشان داد که تأثیرگذارترین عوامل به ترتیب pH به میزان ٣٥ درصد، میزان غلظت فتوکاتالیست ٢٠ درصد و شدت تابش ١٥ درصد بود.




(الف)




(ب)



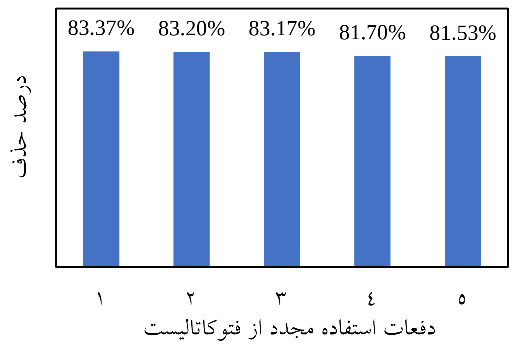

(ج)

شکل ٦ نمودارهای رویه‌ای پاسخ‌ها بعد از تصفیهٔ فتوکاتالیستی (الف) اثر متقابل زمان و pH بر درصد حذف ترکیبات آلی، (ب) اثر متقابل زمان و غلظت فتوکاتالیست بر درصد حذف ترکیبات آلی، (ج) اثر متقابل pH و غلظت فتوکاتالیست بر درصد حذف ترکیبات آلی

### پایداری و قابلیت استفادهٔ مجدد از فتوکاتالیست

یکی از شاخصه‌های مهم برای ساخت انواع نانوکامپوزیت‌ها، میزان کارایی نانوکامپوزیت در استفادهٔ

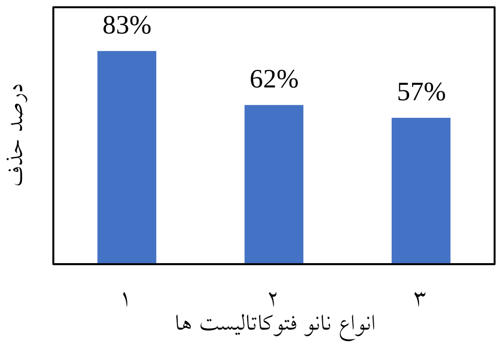
مجدد می‌باشد. قابلیت استفادهٔ مجدد از نانوفتوکاتالیست سنتزی Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag برای تخریب آلایندهٔ آلی فاضلاب پالایشگاه نفت تحت شرایط بهینه (زمان ماند ۲۴۰ دقیقه، غلظت فتوکاتالیست ۲ گرم در لیتر، شدت تابش ۵٤ وات و pH=۵) مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده‌است بعد از پنج بار استفاده از فتوکاتالیست کاهش چشم‌گیری در راندمان حذف مشاهده نشد. در این تحقیق پس از یک‌بار استفاده از فتوکاتالیست و حذف مواد آلی، فتوکاتالیست جداسازی شد و برای مرحلهٔ بعد مورد استفاده قرار گرفت. باتوجه به عدم کاهش راندمان حذف در استفاده‌های مجدد از نانو فتوکاتالیست، این نتیجه حاصل می‌شود که جداسازی نانوذرات از فاضلاب تصفیه‌شده به‌خوبی صورت گرفته و جرم فتوکاتالیست در محلول کاهش نیافته‌است. از طرف دیگر میزان باقی ماندن آلاینده بر سطح فتوکاتالیست نیز ناچیز بوده‌است. در سایر تحقیقات نیز Badvi و Jahanbakht با احیای مجدد فتوکاتالیست تغییرات جزئی در راندمان حذف را گزارش کردند و نشان دادند که ساختار فتوکاتالیست بعد از احیا و استفادهٔ مجدد تغییر چندانی ندارد [28].




شکل ۷ در شرایط بهینه Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag قابلیت استفادهٔ مجدد از فتوکاتالیست

## مقایسهٔ فعالیت فتوکاتالیست‌ها تحت تابش لامپ UV

آزمایش‌هایی به‌منظور فعالیت فتوکاتالیستی Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag برای حذف COD پساب پالایشگاه نفت و مقایسه با فتوکاتالیست‌های $TiO_2$ و $TiO_2$-Ag در شرایط بهینه (زمان ماند ۲۴۰ دقیقه، غلظت فتوکاتالیست ۲ گرم در لیتر، شدت تابش ۵٤ وات و pH=۵) انجام گرفت که نتایج آن در شکل (۸) ارائه شده‌است. نتایج نشان داد که فتوکاتالیست Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag بیشترین درصد حذف را در حدود ۸۳ درصد داشته‌است. همچنین درصد حذف $TiO_2$-Ag و $TiO_2$ به‌ترتیب برابر ٦۲ درصد و ۵۷ درصد به‌دست آمد. نتایج نشان داد که اولا اضافه کردن ZSM-5 به ساختار فتوکاتایست تأثیر به‌سزایی بر ارتقای عملکرد فرایند فتوکاتالیستی خواهد داشت. ثانیا دوپ کردن فلز نقره در ساختار تیتانیم‌دی‌اکسید و نشاندن فتوکاتالیست روی پایهٔ زئولیتی که به‌عنوان تله برای الکترون و ایجاد حفره در تیتانیم‌دی‌اکسید است، باعث افزایش عملکرد نوری فتوکاتالیست شده‌است.




شکل ۸ مقایسهٔ انواع فتوکاتالیست‌ها (۱) Fe-ZSM-5@$TiO_2$-Ag (۲) $TiO_2$-Ag (۳) $TiO_2$

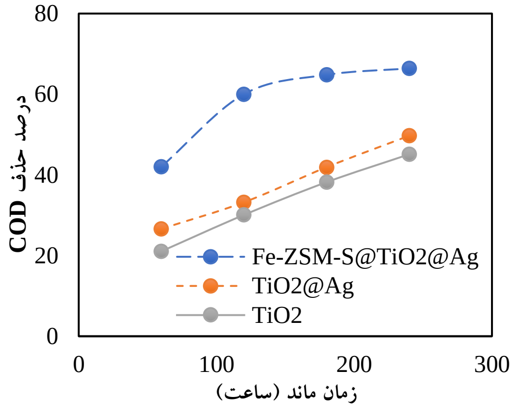
## مقایسهٔ فعالیت فتوکاتالیست‌ها تحت تابش نور خورشید

به‌منظور بررسی توانایی حذف فتوکاتالیستی ترکیبات آلی فاضلاب پالایشگاهی تحت نور خورشید، آزمایشی با شرایط فرایندی بهینه (زمان ماند ۲۴۰ دقیقه، غلظت فتوکاتالیست ۲ گرم در لیتر و pH=۵) تحت نور خورشید در اردیبهشت‌ماه بین ساعت ۹–۱۷ انجام شد. برای استفاده از خاصیت تصفیه به‌کمک نور خورشید، راکتور

در محوطهٔ باز دانشگاه خوارزمی در مرکز شهر تهران و با ارتفاع m ۱۸۰۰از سطح دریا مستقر شد. شدت تابش متوسط در یک روز بهاری به‌میزان متوسط ۱۸/۲٦ w/m$^2$ تعیین شد. برای نرمال کردن تغییرات شدت تابش در طول زمان راه‌اندازی فتوراکتور از زمان تابش معادل استفاده گردید. باتوجه به این‌که مقدار تابش در بیرون و درون راکتور در حالت استفاده از نور خورشید، به‌واسطهٔ وجود پوشش شیشه‌ای در راکتور متفاوت بود بنابراین میزان درصد عبوری نور مطابق رابطهٔ (۲) تعیین گردید.

$$T = \frac{I_S}{I_I} \quad (۲)$$

که در این روابط $I_s$ و $I_I$ به‌ترتیب شدت تابش اندازه‌گیری شده داخل و بیرون فتوراکتور است. T متوسط ضریب عبور نور از پوشش راکتور است که مقدار آن برای نور UV-A و مرئی خورشید، طی راه‌اندازی یک روزهٔ سیستم در بهار از ساعت ۹ صبح تا ۵ بعدازظهر به‌مدت ۸ ساعت به‌طور متوسط معادل ۵ ساعت تابش لامپ UV با شدت تابش ثابت ۳۰ w/m$^2$ بود. در شکل (۹) مقایسه بین فعالیت فتوکاتالیستی Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag با $TiO_2$ و $TiO_2$-Ag تحت تابش خورشید انجام شد. نتایج نشان داد که فتوکاتالیست Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag بیشترین درصد حذف در حدود ٦٦/٤ درصد را داراست، همچنین درصد حذف $TiO_2$-Ag و $TiO_2$ به‌ترتیب برابر ٤٩/٧ درصد و ٤٥/١ درصد است. نتایج تحقیقات Delnavaz و همکاران در سال ۲۰۱٥ نیز نشان داد در شرایطی که از $TiO_2$ به‌عنوان فتوکاتالیست استفاده شود راندمان حذف در شرایط نور طبیعی خورشید در مقایسه با لامپ‌های UVC و UVA به‌ترتیب به‌میزان ۷۰ و ۵۰ درصد کاهش می‌یابد [30]. باتوجه به اصلاحاتی که در تحقیق حاضر در نوع فتوکاتالیست با دوپ کردن نانوذرات صورت گرفته‌است مشاهده می‌شود که اختلاف در راندمان حذف در شرایط استفاده از لامپ UV و یا نور خورشید به‌میزان حدود ۱۵ درصد کاهش یافته‌است که بسیار کمتر از شرایط $TiO_2$ خالص می‌باشد.




شکل ۹ مقایسهٔ فعالیت فتوکاتالیستی Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag با $TiO_2$ و $TiO_2$-Ag تحت تابش خورشید

## بررسی ترکیبات میانی حین تصفیهٔ فتوکاتالیستی

به‌منظور شناسایی ترکیبات میانی آلی در حین انجام فرایند فتوکاتالیستی فاضلاب پالایشگاه نفت از آزمایش GC-Mass استفاده شد. نتایج بیانگر آن است که راکتور فتوکاتالیستی توانایی حذف پیک‌های محسوسی از ترکیبات ساختار را داراست. به عبارتی حذف بخش از ترکیبات آروماتیک صورت گرفته ولی به‌دلیل تنوع ترکیبات موجود در فاضلاب‌های نفتی، حذف اسیدهای چرب و ترکیبات آلیفاتیک را که در ساختار فاضلاب است، به‌دلیل ساختار قوی و پیچیده‌تر، نداشته‌است. در این راستا مطابق نتایج به‌دست‌آمده از عمدهٔ ترکیبات تولیدشده در حین فرایند، ترکیبات اولیک اسید ($C_{18}H_{34}O_2$)، هپتادین ($C_{11}H_{22}O_2$)، اتانول ($C_6H_{14}O_2$)، استیک اسید ($C_6H_{12}O_2$)، اتیل بنزن($C_8H_{10}$) و بنزن ($C_9H_{12}$) می‌باشد.

## نتیجه گیری

در این تحقیق نانوفتوکاتالیست جدید Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag برای حذف آلاینده‌های آلی فاضلاب نفتی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمایش SEM پوشش نسبتا یکنواخت نانوذرات بر سطح زئولیت را نشان داد و با آنالیز BET نانوذره بودن فتوکاتالیست ثابت شد.

به‌منظور حصول اطمینان از سنتز تیتانیم‌دی‌اکسید و نقره روی زئولیت و نداشتن تداخل فازی باهم از آنالیز XRD استفاده شد و نتایج با الگوی استاندارد مقایسه شد. برای شناسایی ساختار فتوکاتالیست و پیوندهای موجود در آن از آنالیز FT-IR استفاده شد که نشان از سنتز نانوفتوکاتالیست با پیوندهای شیمیایی داشت. نتایج اولیهٔ راه‌اندازی فتوراکتور نشان داد زمانی که هر سه عامل اصلی فرایند فتوکاتالیستی به‌طور هم‌زمان نباشند، راندمان حذف بسیار پائین است. هم‌چنین میزان جذب آلاینده با نانوفتوکاتالیست سنتزی و فرایند عریان‌سازی به‌وسیلهٔ هوادهی تأثیر ناچیزی بر راندمان داشت. بررسی تأثیر pH در راندمان سیستم در محدودهٔ ۳ تا ۱۱ نشان داد که در pH حدود پنج راندمان حذف به بالاترین میزان خود رسید. غلظت فتوکاتالیست بین ۱ تا ۵ گرم در لیتر در این تحقیق مورد آزمایش قرار گرفت که مقدار بهینهٔ ۲ گرم بر لیتر مشخص گردید. راندمان حذف سیستم در راکتور تحت تابش لامپ با Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag در شرایط بهینه طی سه مرحله انجام شد که بالاترین حذف آن ۸۳ درصد بود. راندمان حذف سیستم در راکتور تحت تابش خورشید با Fe-ZSM-5@$TiO_2$/Ag در شرایط بهینه طی سه مرحله انجام شد که بالاترین حذف آن ٦٦/٤ درصد بود. با تکرار آزمایش‌ها به تعداد پنج مرتبه در حالت بهینه، کاهش راندمان چشم‌گیر نبود، که حاکی از پایداری نانوفتوکاتالیست سنتزی است.

## مراجع


1. Diya'uddeen, B. H., Daud, W. M. A.W. and Abdul Aziz, A. R., "Treatment Technologies for Petroleum Refinery Effluents: A Review", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 2, pp. 95-105, (2011).
2. Wake, H., "Oil Refineries: A Review of their Ecological Impacts on the Aquatic Environment", Estuarine, *Coastal and Shelf Science*, Vol. 1, pp. 131-140, (2005).
3. Saien, J. and Shahrezaei, F., "Organic Pollutants Removal from Petroleum Refinery Wastewater with Nanotitania Photocatalyst and UV Light Emission", *International Journal of Photoenergy*, Vol. (2012), pp. 703074, (2012).
4. Demırcı, Ş., ErdoĞan, B. and Özcımder, R., "Wastewater Treatment at the Petroleum Refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish Clays as Coagulant Aids", *Water Research*, Vol. 11, pp. 3495-3499, (1998).
5. Abdelwahab, O., Amin, N. K. and El-Ashtoukhy, E. S. Z., "Electrochemical Removal of Phenol from Oil Refinery Wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 2, pp. 711-716, (2009).
6. Maleki, A., Mahvi, A. and Shahmoradi ,B., "Hydroxyl Radical-Based Processes for Decolourization of Direct Blue 71: A Comparative Study", *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 23, pp. 4411-4415, (2011).
7. Padmanabhan, P.V.A., Sreekumar, K.P., Thiyagarajan, T.K., Satpute, R.U., Bhanumurthy, K., Sengupta ,P., Dey, G. K. and Warrier, K. G. K., "Nano-crystalline Titanium Dioxide Formed by Reactive Plasma Synthesis", *Vacuum*, Vol. 11, pp. 1252-1255, (2006).
8. Alaton, I. A., Balcioglu, I. A. and Bahnemann, D. W., "Advanced Oxidation of a Reactive Dyebath Effluent :Comparison of $O_3$, $H_2O_2$/UV-C and $TiO_2$/UV-A Processes", *Water Research*, Vol. 5, pp.

1143-1154, (2002).

9. Martin, C., Martin, I., Rives, V., Solana, G., Loddo, V., Palmisano, L. and Sclafani, A., "Physicochemical Characterization of $WO_3/ZrO_2$ and $WO_3/Nb_2O_5$ Catalysts and their Photoactivity for 4-nitrophenol Photooxidation in Aqueous Dispersion", *Journal of Materials Science,* Vol. 22, pp. 6039-6047, (1997).
10. Furube, A., Asahi, T., Masuhara, H., Yamashita, H and Anpo, M., "Charge Carrier Dynamics of Standard $TiO_2$ Catalysts Revealed by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 16, pp. 3120-3127, (1999).
11. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. and Gernjak, W., "Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends", *Catalysis Today*, Vol. 1, pp. 1-59, (2009).
12. Kwon, C. H., Shin, H., Kim, J. H., Choi, W. S. and Yoon, K. H., "Degradation of Mmethylene Blue Via Photocatalysis of Titanium Dioxide", *Materials Chemistry and Physics,* Vol. 1, pp. 78-82, (2004).
13. Poulios, I. and Tsachpinis, I., "Photodegradation of the Textile Dye Reactive Black 5 in the Presence of Semiconducting Oxides", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology,* Vol. 4, pp. 349-357, (1999).
14. Noorjahan, M., Durga Kumari, V., Subrahmanyam, M. and Boule, P., "A Novel and Efficient Photocatalyst: $TiO_2$-HZSM-5 Combinate Thin Film", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 3, pp. 209-213, (2004).
15. Li, F., Sun, S., Jiang, Y., Xia, M ,.Sun, M. and Xue, B., "Photodegradation of an Azo Dye Using Immobilized Nanoparticles of $TiO_2$ Supported by Natural Porous Mineral", *Journal of Hazardous Materials,* Vol. 3, pp. 1037-1044, (2008).
16. Durgakumari, V., Subrahmanyam, M., Subba, K., Ratnamala ,A., Mohammed, N. and Tanaka, K., "An Easy and Efficient Use of $TiO_2$ Supported HZSM-5 and $TiO_2$+HZSM-5 Zeolite Combinate in the Photodegradation of Aqueous Phenol and P-chlorophenol* 1", *Applied Catalysis A: General,* Vol. 1-2, pp. 155-165, (2002).
17. Vempati, R. K., Borade, R., Hegde, R. S. and Komarneni, S., "Template Free ZSM-5 from Siliceous Rice Hull Ash with Varying C Contents", *Microporous and Mesoporous Materials,* Vol. 1, pp. 134-140, (2006).
18. Yan, G., Long, J., Wang, X., Li, Z. and Fu, X., "Photoactive Sites in cCommercial HZSM-5 Zeolite with Iron Impurities: An UV Raman Study", *Comptes Rendus Chimie,* Vol. 1, pp. 114-119, (2008).
19. Park, H., Park, Y., Kim, W. and Choi, W., "Surface Modification of $TiO_2$ Photocatalyst for Environmental Applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 15, pp. 1-20, (2013).

20. Seery, M. K., George, R., Floris, P. and Pillai, S. C., "Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 2, pp. 258-263, (2007).
21. Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A., "$TiO_2$ Photocatalysis and Related Surface Phenomena", *Surface Science Reports*, Vol. 12, pp. 515-582, (2008).
22. Rehman, S., Ullah, R., Butt ,A.M. and Gohar, N.D., "Strategies of Making $TiO_2$ and ZnO Visible Light Active", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 2, pp. 560-569, (2009).
23. Santos, F., Azevedo, E., Jr, G. and Dezotti, M., "Photocatalysis as a Tertiary Treatment for Petroleum Refinery Wastewaters", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, pp. 451-460, (2006).
24. Chang, C.-T., Wang, J.J., Ouyang, T., Zhang, Q. and Jing, Y.H., "Photocatalytic Degradation of Acetaminophen in Aqueous Solutions by $TiO_2$/ZSM-5 Zeolite with Low Energy Irradiation", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 196, pp. 53-60, (2015).
25. Zainudin, N. F., Abdullah, A. Z. and Mohamed, A., "Characteristics of Supported Nano-$TiO_2$/ZSM-5/silica Gel (SNTZS): Photocatalytic Degradation of Phenol", *Journal of hazardous materials*, Vol. 1, pp. 299-306, (2009).
26. Sobana, N., Subash, B. and Swaminathan, M., "Effect of Operational Parameters on Photodegradation of Direct Blue 53 by Silver Loaded-titania under Ultraviolet and Solar Illumination", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 36, pp. 149-155, (2015).
27. Pan, Y., Zhang, Y., Huang, Y., Jia, Y., Chen, L. and Cui, H., "Synergistic Effect of Adsorptive Photocatalytic Oxidation and Degradation Mechanism of Cyanides and Cu/Zn Complexes over $TiO_2$/ZSM-5 in Real Wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 416, pp. 125802, (2021).
28. Badvi, K. and Javanbakht, V., "Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Contaminants with $TiO_2$ Immobilized on ZSM-5 Zeolite Modified with Nickel Nanoparticles", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 280, pp. 124518, (2021).
29. Wang, C., Shi, H. and Li, Y., "Synthesis and Characteristics of Natural Zeolite Supported $Fe^{3+}$-$TiO_2$ Photocatalysts", *Applied Surface Science*, Vol. 15, pp. 6873-6877, (2011).
30. Delnavaz, M., Ayati, B., Ganjidoust, H. and Sanjabi, S., "Application of Concrete Surfaces as Novel Substrate for Immobilization of $TiO_2$ Nano Powder in Photocatalytic Treatment of Phenolic Water", *Journal of environmental health science & engineering*, Vol. 13, pp. 58, (2015).

31.